

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 1 9 9 9 年 5 月 2 6 日
Date of Application:

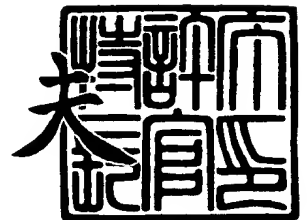
出 願 番 号 平成 1 1 年特許願第 1 4 6 4 8 9 号
Application Number:
[ST. 10/C]: [J P 1 9 9 9 - 1 4 6 4 8 9]

出 願 人 三洋化成工業株式会社
Applicant(s):

2 0 0 3 年 1 1 月 2 7 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 P4840

【提出日】 平成11年 5月26日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 C07C305/10
C11D 1/02

【発明者】

【住所又は居所】 京都市東山区一橋野本町 1 1 番地の 1
三洋化成工業株式会社内

【氏名】 太田篤志

【発明者】

【住所又は居所】 京都市東山区一橋野本町 1 1 番地の 1
三洋化成工業株式会社内

【氏名】 永井邦夫

【特許出願人】

【識別番号】 000002288

【氏名又は名称】 三洋化成工業株式会社

【代表者】 笥 哲男

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 033031

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

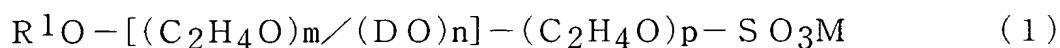
【書類名】 明細書

【発明の名称】 アニオン性界面活性剤とその製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 脂肪族系アルコール (a 1) にアルキレンオキサイド (a 2) を付加して直接製造された脂肪族系アルコールアルキレンオキサイド付加物 (A) を硫酸化してなる、下記①～③を満たすアニオン性界面活性剤 (B)。

①下記一般式 (1) で表される化合物の 1 種または 2 種以上の混合物からなる。



[式中、 R^1 は炭素数 8 ～ 24 の脂肪族炭化水素基または脂環式炭化水素基；D は炭素数 3 または 4 のアルキレン基；m は平均が 0 または $0 < m$ (平均) ≤ 5 となる 0 または 1 以上の整数、n は平均が 0 または $0 < n$ (平均) ≤ 5 となる 0 または 1 以上の整数、p は平均が 1 または $1 < p$ (平均) ≤ 10 となる 0 または 1 以上の整数であり、 $(m+n+p)$ は平均が 1 ～ 20 となる整数であり、 $(m+p)/(m+n+p)$ は平均 0.5 以上である。 $\{(C_2H_4O)_m/(DO)_n\}$ は、 $m \neq 0$ 、 $n \neq 0$ のときブロック付加またはランダム付加を表す。M はアルカリ金属、アルカリ土類金属、アンモニウム、または、ヒドロキシアルキルアンモニウムを表す。]

②重量平均分子量 (M_w) と数平均分子量 (M_n) との比： M_w/M_n が下記関係式 (2) または (3) を満たす。

$$M_w/M_n \leq 0.030 \times L_n(v) + 1.010 \quad (\text{但し、} v < 10) \quad (2)$$

$$M_w/M_n \leq -0.026 \times L_n(v) + 1.139 \quad (\text{但し、} v \geq 10) \quad (3)$$

[但し、v は脂肪族系アルコール (a 1) 1 モル当たりに付加したアルキレンオキサイドの平均付加モル数を表し、上記一般式 (1) での $(m+n+p)$ の平均に相当する。]

③Weibull の分布則から導かれる下記式 (4) から求められる分布定数 c が 2.0 以下である。

$$c = (v + n_0/n_{00} - 1) / [L_n(n_{00}/n_0) + n_0/n_{00} - 1] \quad (4)$$

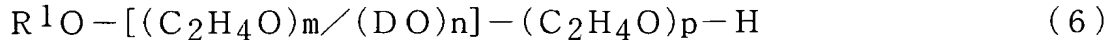
[但し、v は上記に同じ、 n_{00} は反応に用いた (a 1) のモル数、 n_0 は下記一

般式 (5) で表される未反応の脂肪族系アルコールの硫酸化物のモル数を表す。
]



【請求項 2】 該 (A) が下記④～⑥を満たすものである、請求項 1 記載のアニオン性界面活性剤 (B)。

④下記一般式 (6) で表される化合物の 1 種または 2 種以上の混合物からなる。



[式中の R^1 、D、m、n、p は一般式 (1) におけると同じ。]

⑤重量平均分子量 (M_w) と数平均分子量 (M_n) との比： M_w / M_n が前記関係式 (2) または (3) を満たす。

[但し、v は脂肪族系アルコール (a 1) 1 モル当たりに付加したアルキレンオキシサドの平均付加モル数を表し、上記一般式 (6) での ($m + n + p$) の平均に相当する。]

⑥Weibull の分布則から導かれる下記式 (7) から求められる分布定数 c' が 2. 0 以下である。

$$c' = (v + n_0' / n_{00} - 1) / [L n(n_{00} / n_0') + n_0' / n_{00} - 1] \quad (7)$$

[但し、v は上記に同じ、 n_{00} は反応に用いた (a 1) のモル数、 n_0' は未反応の (a 1) のモル数を表す。]

【請求項 3】 該 (A) が、上記式 (7) から求められる分布定数 c' が 2. 0 以下となる付加物を与える触媒 (e 1) の存在下、炭素数 1 ～ 2 4 の脂肪族系アルコール (a 3) に炭素数 2 以上のアルキレンオキシサド (a 4) を平均 1 ～ 2. 5 モル付加させてなる脂肪族系アルコールアルキレンオキシサド付加物 (a 5) に、アルカリ触媒 (e 2) の存在下、炭素数 2 以上のアルキレンオキシサド (a 6) を付加反応させて製造した脂肪族系アルコールアルキレンオキシサド付加物である、請求項 1 または 2 記載のアニオン性界面活性剤 (B)。

【請求項 4】 触媒 (e 1) が、過ハロゲン酸 (塩)、硫酸 (塩)、燐酸 (塩) および硝酸 (塩) からなる群から選ばれる 1 種以上である請求項 3 記載のアニオン性界面活性剤 (B)。

【請求項 5】 触媒 (e 1) が、2 価もしくは 3 価の金属の過塩素酸塩である

請求項 3 または 4 記載のアニオン性界面活性剤 (B)。

【請求項 6】 触媒 (e 1) の使用量が、(a 3) と (a 4) の合計 1 0 0 質量部当たり 0. 0 0 1 ~ 1 質量部である請求項 3 ~ 5 のいずれか記載のアニオン性界面活性剤 (B)。

【請求項 7】 We i b u l l の分布即から導かれる上記式 (7) から求められる分布定数 c' が 2. 0 以下となる付加物を与える触媒 (e 1) の存在下、炭素数 1 ~ 2 4 の脂肪族系アルコール (a 3) に炭素数 2 以上のアルキレンオキサイド (a 4) を平均 1 ~ 2. 5 モル付加させてなる脂肪族系アルコールアルキレンオキサイド付加物 (a 5) に、アルカリ触媒 (e 2) の存在下、炭素数 2 以上のアルキレンオキサイド (a 6) を付加反応して得られた脂肪族系アルコールアルキレンオキサイド付加物を硫酸化することを特徴とするアニオン性界面活性剤 (B) の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】

本発明は、アニオン性界面活性剤に関し、さらに詳しくは、脂肪族系アルコールアルキレンオキサイド付加物硫酸エステル塩型アニオン性界面活性剤に関する。

【0 0 0 2】

【従来の技術】

脂肪族系アルコール類にアルキレンオキサイドを付加重合させて得られる脂肪族系アルコールアルキレンオキサイド付加物を、硫酸化して得られる硫酸エステル塩は、シャンプー、食器用洗浄剤、金属洗浄剤、重合用乳化剤の成分として使用されている。

この脂肪族系アルコールアルキレンオキサイド付加物硫酸エステル塩として、エチレンオキサイド平均付加モル数が 2 ~ 4 の範囲で、エチレンオキサイド付加モル数 1 以下の成分およびエチレンオキサイド付加モル数 5 以上の成分を特定したアルキルエーテル硫酸塩 (特開平 2 - 4 7 6 2) が提案されている。

【0 0 0 3】

【発明が解決しようとする課題】

しかし、このものは、脂肪族系アルコールにアルキレンオキサイドを付加させた後、蒸留によって未反応の脂肪族系アルコールを除去したものについて、硫酸化するものであり、コスト的に不利であるばかりでなく、未反応の脂肪族系アルコール成分が十分低減されておらず、皮膚刺激性においても不十分なものであった。

【0 0 0 4】

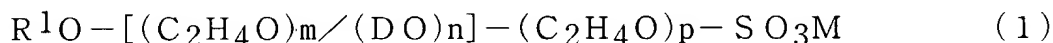
【課題を解決するための手段】

本発明者らは、上記の課題を解決すべく鋭意検討した結果、特定の脂肪族系アルコールアルキレンオキサイド付加物を硫酸化することにより、優れた起泡力、洗浄力、低温安定性、耐硬水性が得られ、さらに、蒸留せずに未反応成分が低減されたために安価であるとともに皮膚刺激性が低減された硫酸エステル塩を見だし、本発明に到達した。

【0 0 0 5】

すなわち本発明は、脂肪族系アルコール (a 1) にアルキレンオキサイド (a 2) を付加して直接製造された脂肪族系アルコールアルキレンオキサイド付加物 (A) を硫酸化してなるアニオン性界面活性剤 (B) において、該 (B) が下記①～③を満たすアニオン性界面活性剤；

①下記一般式 (1) で表される化合物の 1 種または 2 種以上の混合物からなる。



[式中、 R^1 は炭素数 8 ～ 24 の脂肪族炭化水素基または脂環式炭化水素基；D は炭素数 3 または 4 のアルキレン基；m は平均が 0 または $0 < m$ (平均) ≤ 5 となる 0 または 1 以上の整数、n は平均が 0 または $0 < n$ (平均) ≤ 5 となる 0 または 1 以上の整数、p は平均が 1 または $1 < p$ (平均) ≤ 10 となる 0 または 1 以上の整数であり、 $(m+n+p)$ は平均が 1 ～ 20 となる整数であり、 $(m+p)/(m+n+p)$ は平均 0.5 以上である。{(C₂H₄O)_m/(DO)_n} は、 $m \neq 0$ 、 $n \neq 0$ のときブロック付加またはランダム付加を表す。M はアルカリ金属、アルカリ土類金属、アンモニウム、または、ヒドロキシアルキルアンモニウムを表す。]

【 0 0 0 6 】

②重量平均分子量 (M_w) と数平均分子量 (M_n) との比: M_w/M_n が下記関係式 (2) または (3) を満たす。

$$M_w/M_n \leq 0.030 \times L_n(v) + 1.010 \quad (\text{但し、} v < 10) \quad (2)$$

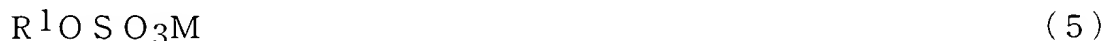
$$M_w/M_n \leq -0.026 \times L_n(v) + 1.139 \quad (\text{但し、} v \geq 10) \quad (3)$$

[但し、 v は脂肪族系アルコール (a 1) 1 モルあたりに付加したアルキレンオキシサドの平均付加モル数を表し、上記一般式 (1) での ($m+n+p$) の平均に相当する。また、 M_w 、 M_n はゲルパーミエーションクロマトグラフ (GPC) により測定する。]

③Weibull の分布則から導かれる下記式 (4) から求められる分布定数 c が 2.0 以下である。

$$c = (v + n_0/n_{00} - 1) / [L_n(n_{00}/n_0) + n_0/n_{00} - 1] \quad (4)$$

[但し、 v は上記に同じ、 n_{00} は反応に用いた (a 1) のモル数、 n_0 は下記一般式 (5) で表される未反応の脂肪族系アルコールの硫酸化物のモル数を表す。 n_{00} は仕込量から計算し、 n_0 は高速液体クロマトグラフ (HPLC) により測定する。]



【 0 0 0 7 】

並びにWeibull の分布則から導かれる下記式 (7) から求められる分布定数 c' が 2.0 以下となる付加物を与える触媒 (e 1) の存在下、炭素数 1 ~ 24 の脂肪族系アルコール (a 3) に炭素数 2 以上のアルキレンオキシサド (a 4) を平均 1 ~ 2.5 モル付加させてなる脂肪族系アルコールアルキレンオキシサド付加物 (a 5) に、アルカリ触媒 (e 2) の存在下、炭素数 2 以上のアルキレンオキシサド (a 6) を付加反応させて脂肪族系アルコールアルキレンオキシサド付加物 (A) を得、これを硫酸化する事を特徴とするアニオン性界面活性剤 (B) の製造方法である。

$$c' = (v + n_0'/n_{00} - 1) / [L_n(n_{00}/n_0') + n_0'/n_{00} - 1] \quad (7)$$

[但し、 v は上記に同じ、 n_{00} は反応に用いた (a 1) のモル数、 n_0' は未反応の (a 1) のモル数を表す。]

【0 0 0 8】

【発明の実施の形態】

本発明において、上記一般式（1）中、 R^1 は、脂肪族系アルコール（a 1）の残基であり、炭素数が通常 8 ～ 2 4 の脂肪族炭化水素基（アルキル基、アルケニル基、アルカジエニル基など）または脂環式炭化水素基（シクロアルキル基、多環炭化水素基など）を表す。 R^1 は直鎖状と分岐状など 2 種以上の基の混合物であってもよい。炭素数 8 未満では、十分な起泡力、洗浄力が得られず、炭素数が 2 4 を越えると起泡力、洗浄力が劣り、好ましくない。

R^1 の具体例としては、アルキル基としては、オクチル、ノニル、デシル、ラウリル、トリデシル、ミリスチル、セチル、ステアリル、ノナデシル、2-エチルヘキシル、2-エチルオクチル基などが挙げられる。アルケニル基としては、オクテニル、デセニル、ドデセニル、トリデセニル、ペンタデセニル、オレイル、ガドレイル基などが挙げられる。アルカジエニル基としては、リノレイル基などが挙げられる。シクロアルキル基としては、エチルシクロヘキシル、プロピルシクロヘキシル、オクチルシクロヘキシル、ノニルシクロヘキシル基などが挙げられる。多環炭化水素基としては、アダマンチル基などが挙げられる。

【0 0 0 9】

上記一般式（1）中、 (C_2H_4O) の部分は、エチレンオキシドの付加により形成される。 D は炭素数 3 または 4 のアルキレン基を表し、 (DO) の部分は、炭素数 3 または 4 のアルキレンオキシドの付加により形成される。このようなアルキレンオキシドとしては、プロピレンオキシド 1, 2-または 2, 3-ブチレンオキシドなどが挙げられる。

【0 0 1 0】

上記一般式（1）中、 m は通常平均が 0 または $0 < m$ （平均） ≤ 5 となる 0 または 1 以上の整数であり、好ましくは 0 ～ 3 の整数である。 n は通常平均が 0 または $0 < n$ （平均） ≤ 5 となる 0 または 1 以上の整数であり、好ましくは 0 または 1 である。 p は通常、平均が 1 または $1 < p$ （平均） ≤ 10 となる 0 または 1 以上の整数であり、好ましくは 1 ～ 8 である。 $(m + n + p)$ は通常、平均が 1 ～ 20 の整数であり、好ましくは 1 ～ 12 である。 $(m + p) / (m + n + p)$

は通常 0.5 以上であり、好ましくは 0.7 以上である。0.5 未満では洗浄力が悪くなる。 $\{ (C_2H_4O)_m / (DO)_n \}$ の部分は、ブロック付加 $[(C_2H_4O)_m, (DO)_n]$ の順] でもランダム付加でもよいが、好ましくはブロック付加である。

上記一般式 (1) 中、M はアルカリ金属 (ナトリウム、カリウムなど)、アルカリ土類金属 (マグネシウム、カルシウムなど)、アンモニウム、ヒドロキシアルキルアンモニウム (モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミンなど) を表す。

【0011】

(A) を製造する際において、上記式 (7) から求められる分布定数 c' が 2.0 以下となる付加物を与える触媒 (e1) の存在下で脂肪族系アルコール (a1) にアルキレンオキサイド (a4) を付加して得られる脂肪族系アルコールアルキレンオキサイド付加物 (a5) に、アルカリ触媒 (e2) の存在下でアルキレンオキサイド (a6) を付加反応させる。

【0012】

本発明に用いる脂肪族系アルコール (a1) としては、上記の R^1 残基を与えるものであり、炭素数が通常 8 ~ 24 (好ましくは 12 ~ 18) のアルコールであり、天然アルコールでも合成アルコール (チーグラールアルコール、オキシアルコールなど) でもよい。

【0013】

アルキレンオキサイド (a4) および (a6) としては、炭素数 2 ~ 4 のアルキレンオキサイドが挙げられる。具体例としては前記したものが挙げられ、2 種以上を併用してもよい。2 種以上用いる場合は、ブロック付加でもランダム付加でもよいが、好ましくはブロック付加である。これらのうちで好ましくは、エチレンオキサイドおよびプロピレンオキサイドである。

【0014】

触媒 (e1) は得られるアルキレンオキサイド付加物の分布定数 c' が 2.0 以下となるものを用いる。好ましくは c' が 1.4 以下、さらに好ましくは c' が 0.9 以下となるものである。分布定数 c' が 2.0 を超えると狭い分子量分布

のアニオン性界面活性剤が得られない。

分布定数 c' が 2.0 以下となる触媒としては、例えば、過ハロゲン酸（塩）、硫酸（塩）、磷酸（塩）、硝酸（塩）が挙げられる。塩を形成する場合の金属は、特に限定されるものではないが、アルカリ金属以外のものが好ましく、2 価または 3 価の金属が好ましい。これら金属として好ましくは、Mg、Ca、Sr、Ba、Zn、Co、Ni、Cu、Al であり、より好ましくは、Mg、Zn、Ca、Sr、Ba、Al であり、特に好ましくは、Mg、Zn、Al である。過ハロゲン酸（塩）のハロゲンとしては塩素、臭素、沃素が挙げられ、塩素が好ましい。したがって、(d) としては、2 価もしくは 3 価の金属の過塩素酸塩が好ましく、Mg、Zn および Al から選ばれる金属の過塩素酸塩がさらに好ましい。また、(d) に 2 価もしくは 3 価の金属アルコラートを併用してもよい。金属アルコラートのアルキル基としては、アルコールとして留去し易い低級（炭素数 1～4）アルキル基、または原料脂肪族系アルコールと同一組成のアルキル基が挙げられる。これらの触媒は 1 種でもよいが、2 種以上の触媒〔たとえば、過塩素酸マグネシウム／硫酸マグネシウム 7 水塩 = 95 / 5 ～ 50 / 50、過塩素酸マグネシウム／過塩素酸アルミニウム = 99 / 1 ～ 30 / 70（いずれも質量比）〕を併用した方が好ましい。

【0015】

触媒 (e1) の使用量としては、反応速度と経済性の点から、(a1) と (a4) の合計 100 質量部当たり、0.001～1 質量部が好ましい。さらに好ましくは 0.003～0.8 質量部、特に好ましくは 0.005～0.5 質量部である。

【0016】

(a1) に (a4) を付加して得られるアルキレンオキサイド付加物 (a5) に、アルキレンオキサイド (a6) を付加させる際に用いる触媒はアルカリ触媒 (e2) である。アルカリ触媒 (e2) としては、アルカリ金属およびアルカリ土類金属の水酸化物、たとえば、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化セシウム、水酸化マグネシウム、水酸化カルシウム、水酸化バリウムなどが挙げられるが、より好ましくは水酸化カリウム、水酸化セシウムであ

る。

触媒 (e 2) の使用量としては、反応速度と経済性の点から、(a 5) と (a 6) の合計 100 質量部当たり、0.0001~1 質量部が好ましい。さらに好ましくは 0.001~0.8 質量部である。

【0017】

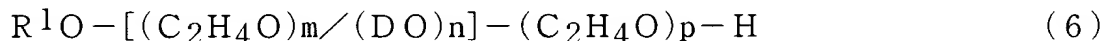
(a 1) と (a 4) を反応させる場合の反応条件としては、(a 1) と (e 1) を混合し、窒素置換を行った後、 $-0.8 \sim 5 \text{ kgf/cm}^2\text{G}$ で、 $80 \sim 200^\circ\text{C}$ で (a 4) を導入し、所定量の (a 4) を投入後、 $80 \sim 200^\circ\text{C}$ で反応系内の圧力が平衡になるまで熟成を行う方法などが挙げられる。

このようにして得られたアルキレンオキサイド付加物 (a 5) に、アルカリ触媒 (e 2) を添加し、アルキレンオキサイド (a 6) を、上記と同様の方法で反応することで、脂肪族系アルコールアルキレンオキサイド付加物 (A) が得られる。

【0018】

(B) の製造に用いる (A) は下記④⑤⑥を満足する。

④下記一般式 (6) で表される化合物の 1 種または 2 種以上の混合物からなる。



[式中の R^1 、D、m、n、p は一般式 (1) におけると同じ。]

⑤重量平均分子量 (M_w) と数平均分子量 (M_n) との比: M_w/M_n が前記関係式 (2) または (3) を満たす。好ましくは関係式 (2') または (3') を満たす。

$$M_w/M_n \leq 0.020 \times L_n(v) + 1.010 \quad (\text{但し、} v < 10) \quad (2')$$

$$M_w/M_n \leq -0.026 \times L_n(v) + 1.116$$

$$(\text{但し、} v \geq 10) \quad (3')$$

[但し、v は脂肪族系アルコール (a 1) 1 モル当たりに付加したアルキレンオキサイドの平均付加モル数を表し、上記一般式 (6) での $(m+n+p)$ の平均に相当する。 M_w 、 M_n はゲルパーミエーションクロマトグラフ (GPC) により測定する。]

⑥Weibull の分布則から導かれる下記式 (7) から求められる分布定数 c

が 2. 0 以下である。

$$c = (v + n_0' / n_{00} - 1) / [L n(n_{00} / n_0') + n_0' / n_{00} - 1] \quad (4)$$

[但し、 v は上記に同じ、 n_{00} は反応に用いた (a 1) のモル数、 n_0' は未反応の (a 1) のモル数を表す。 n_{00} は仕込量から計算し、 n_0 はガスクロマトグラフ (GC) により測定する。]

【0 0 1 9】

本発明のアニオン性界面活性剤である硫酸化物 (B) は、生成した脂肪族系アルコールアルキレンオキサイド付加物 (A) をそのまま硫酸化し、水酸化ナトリウムなどのアルカリを用いて中和することによって得られる。

硫酸化の方法としては、例えば (i) クロロスルホン酸を用いる方法、(i i) サルファンを用いる方法、(i i i) スルファミン酸を用いる方法、(i v) 硫酸を用いる方法が挙げられる。(i i) のサルファンについては、乾燥窒素等で希釈して用いる。

反応温度は、(i) (i i) の場合は、通常 0 ~ 7 0 °C、好ましくは 1 0 ~ 5 0 °C である。(i i i) (i v) の場合は、通常 5 0 ~ 1 5 0 °C、好ましくは 6 0 ~ 1 3 0 °C である。

反応形態は、(i) ~ (i v) いずれの場合についても、連続反応およびバッチ式反応の両方が可能である。

【0 0 2 0】

硫酸化反応の終点は、 $56100 / (\text{硫酸化物の Mn})$ で表される酸価 (AV) が、理論値の 9 0 ~ 1 1 0 % となる点であり、好ましくは 9 5 ~ 1 0 5 % となる点である。

また、結合硫酸量を測定しても終点の確認でき、 $(80 \times 100) / (\text{硫酸化物の Mn})$ で表される結合硫酸量が、理論値の 9 0 ~ 1 1 0 % となる点、好ましくは 9 5 ~ 1 0 5 % となる点である。

得られるアニオン性界面活性剤 (B) は、前記①②を満足するものである。

また、本発明において得られるアニオン性界面活性剤中の、一般式 (5) で表される未反応の脂肪族系アルコールの硫酸化物の含有量は前記③を満たす必要がある。



③を満たす場合、すなわち一般式 (5) で表される硫酸化物が少ない場合は皮膚刺激性が良好となる。

【0021】

本発明のアニオン性界面活性剤を各種の用途に適用する際には、他のアニオン性界面活性剤、ノニオン性界面活性剤、カチオン性界面活性剤、両性界面活性剤を配合してもよい。

アニオン性界面活性剤としては、カルボン酸 (C数8～24) またはその塩、硫酸エステル塩 (C数8～24)、スルホン酸塩 (C数8～24) 及びリン酸エステル塩 (C数8～24) 等が挙げられる。

ノニオン性界面活性剤としては、脂肪族アルコール (C数8～24) アルキレンオキサイド (C数2～4) 付加物 (重合度1～30)、ポリオキシアルキレン (C数2～4、重合度1～30) 高級脂肪酸 (C数8～24) エステル、ポリオキシアルキレン (C数2～4、重合度1～30) 多価 (2～8価) アルコール (C数8～24) 高級脂肪酸 (C数8～24) エステル、ポリオキシアルキレン (C数2～4、重合度1～30) アルキル (C数8～24) フェニルエーテル、ポリオキシアルキレン (C数2～4、重合度1～30) アルキル (C数8～24) アミノエーテルおよびポリオキシアルキレン (C数2～4、重合度1～30) アルキル (C数8～24) アルカノール (C数1～4) アミド等が挙げられる。

【0022】

カチオン性界面活性剤としては、第4級アンモニウム塩型カチオン性界面活性剤 (第4級アンモニウムクロライドなど)、アミン塩型カチオン性界面活性剤 (高級アルキルアミン塩、高級アルキルアミンエチレンオキサイド付加物、ソロミンA型カチオン性界面活性剤など) 等が挙げられる。

両性界面活性剤としては、アミノ酸型両性界面活性剤、ベタイン型両性界面活性剤等が挙げられる。

【0023】

本発明のアニオン性界面活性剤は、例えば化粧品用としてはシャンプーなどの起泡剤、洗浄剤、乳化剤として使用される。金属洗浄剤、家庭用の食器洗浄剤に

も用いることができる。乳化重合用乳化剤として用いると乳化性、乳化安定性、などに優れた性能を発揮する。

そのため、例えば、金属加工用、農薬用、化粧品用、水系塗料用、乳化重合用などの乳化剤；可溶化剤；シャンプーや衣料用洗剤、皿洗い用洗剤などの家庭用洗剤、機械金属用洗剤などの工業用洗剤として有用である。

【 0 0 2 4 】

【実施例】

以下、実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。部は重量部を示す。

ゲルパーミエーションクロマトグラフ（GPC）による分子量の測定、ガスクロマトグラフ（GC）による未反応の脂肪族アルコールの含有量の測定および高速液体クロマトグラフ（HPLC）による脂肪族アルコール硫酸化物の測定は次の通り。

【 0 0 2 5 】

《GPCの測定条件－1》

カラム	TSK gel G2500PWXL
カラム温度	: 40℃
検出器	: RI
溶媒	: 水／メタノール＝70／30（0.5%酢酸ナトリウム）
流速	: 1.0ml／分
試料濃度	: 0.25重量%
注入量	: 200μl
標準	: ポリオキシエチレングリコール

（東ソー株式会社製；TSK STANDARD
POLYETHYLENE OXIDE）

データ処理装置：SC-8020（東ソー株式会社製）

または

《GPCの測定条件－2》

カラム	TSK gel SuperH4000
-----	--------------------

TSK gel SuperH3000

TSK gel SuperH2000

(いずれも東ソー株式会社製)

カラム温度 : 40℃

検出器 : RI

溶媒 : テトラヒドロフラン

流速 : 0.6 ml/分

試料濃度 : 0.25 重量%

注入量 : 10 μ l

標準 : ポリオキシエチレングリコール

(東ソー株式会社製; TSK STANDARD
POLYETHYLENE OXIDE)

データ処理装置 : SC-8020 (東ソー株式会社製)

《GCの測定条件》

カラム : シリコンGE-SE30

検出器 : FID

Injection : 280℃

昇温速度 : 100~250℃/10℃毎分

内部標準 : オクタノール

《HPLCの測定条件》

カラム : Shimapack CLC-ODS

溶離液 : メタノール/水 = 80/20

流速 : 1 ml/min

注入量 : 30 μ l

検出器 : RI, UV

【0026】

実施例 1

攪拌および温度調節機能の付いたステンレス製オートクレーブに、ラウリルアルコール 186 部 (1 モル)、過塩素酸マグネシウム 0.32 部および水酸化マ

グネシウム 0. 0 3 部を投入し、混合系内を窒素で置換した後、減圧下 (2 0 m m H g)、1 2 0 ℃にて 1 時間脱水を行った。次いでエチレンオキサイド (以下、E O と略記) 8 8 部 (2 モル) を 1 5 0 ℃にて、ゲージ圧が 1 ~ 3 k g f / c m² となるように導入した。E O の付加重合に要した時間は 1 0 時間であった。

反応物を G P C の測定条件 - 2 によって測定した結果、M_w / M_n は 1. 0 2 0 [一般式 (3) による計算値下限 ; 1. 0 3 1]、G C の測定条件 - 1 によって測定した未反応のラウリルアルコールは全反応物中の 3. 9 8 重量% (0. 0 5 8 6 モル) であった。(定数 c = 0. 5 5 8)

反応物をガラス容器に移し、温度を 2 0 ℃に保ちながら、クロルスルホン酸 1 2 0 部 (1. 0 3 モル) を徐々に滴下した。同温度で 2 時間脱塩酸を行った後、水酸化ナトリウム 4 1. 2 部 (1. 0 3 モル) を水 1 1 1 0 部に溶解した水溶液で硫酸化物を中和し有効成分 2 5 % を含有するアニオン性界面活性剤を得た。

アニオン性界面活性剤の分子量分布と未反応ラウリルアルコール硫酸化物量を G P C の測定条件 - 1 および H P L C の測定条件 - 1 により測定した結果、M_w / M_n は 1. 0 2 0 [一般式 (3) による計算値下限 : 1. 0 3 1] 未反応ラウリルアルコールの硫酸化物は、4. 0 重量% (0. 0 5 2 2 モル) (分布定数 c = 0. 5 2 4)

【 0 0 2 7 】

実施例 2

攪拌および温度調節機能の付いたステンレス製オートクレーブに、ラウリルアルコール 1 8 6 部 (1 モル)、過塩素酸マグネシウム 0. 3 2 部および水酸化マグネシウム 0. 0 3 部を投入し、混合系内を窒素で置換した後、減圧下 (2 0 m m H g)、1 2 0 ℃にて 1 時間脱水を行った。次いで E O 1 7 6 部 (4 モル) を 1 5 0 ℃にて、ゲージ圧が 1 ~ 3 k g f / c m² となるように導入した。E O の付加重合に要した時間は 1 5 時間であった。

反応物を G P C の測定条件 - 2 によって測定した結果、M_w / M_n は 1. 0 4 0 [一般式 (3) による計算値下限値 1. 0 5 2]、G C の測定条件 - 1 によって測定した未反応のラウリルアルコールは全反応物中の 1. 4 5 重量% (0. 0 2 8 モル) であった。(定数 c = 1. 0 4 4)

反応物をガラス容器に移し、温度を 2 0 °C に保ちながら、サルファン 8 0 部（1. 0 モル）を徐々に滴下した。同温度で 2 時間攪拌を行った後、水酸化ナトリウム 4 0. 0 部（1. 0 モル）を水 1 3 7 4 部に溶解した水溶液で硫酸化物を中和し有効成分 2 5 % を含有するアニオン性界面活性剤を得た。

アニオン性界面活性剤の分子量分布と未反応ラウリルアルコール硫酸化物量を G P C の測定条件－1 および H P L C の測定条件－1 により測定した結果、 M_w/M_n は 1. 0 4 0 [一般式 (3) による計算値下限：1. 0 5 2] 未反応ラウリルアルコールの硫酸化物は、1. 5 0 重量% (0. 0 2 4 2 モル) (分布定数 $c = 1. 1 0$)

【0 0 2 8】

実施例 3

攪拌および温度調節機能の付いたステンレス製オートクレーブに、ラウリルアルコール 1 8 6 部（1 モル）、過塩素酸マグネシウム 0. 0 5 部を投入し、混合系内を窒素で置換した後、減圧下（約 2 0 mm H g）、1 2 0 °C にて 1 時間脱水を行った。次いで E O 8 8 部（2 モル）を 1 5 0 °C にて、ゲージ圧が 1 ~ 3 k g f / c m² となるように導入した。（定数 $c = 0. 5 5 8$ 、未反応ラウリルアルコール 3. 9 8 重量%）得られた反応物に水酸化カリウム 1. 3 部を加えプロピレンオキシド（以下、P O と略記）1 1 6 部（2 モル）次いで E O、2 6 4 部（6 モル）の順に 1 3 0 °C にて反応を行った。反応物を G P C の測定条件－2 によって測定した結果、 M_w/M_n は 1. 0 7 6 [一般式 (3) による計算値下限値 1. 0 7 9]、G C の測定条件－1 によって測定した未反応のラウリルアルコールは認められなかった。

反応物をガラス容器に移し、実施例 1 と同様の方法で硫酸化、中和を行いアニオン性界面活性剤を得た。

アニオン性界面活性剤を G P C の測定条件－1 によって測定した結果、 M_w/M_n は 1. 0 7 6 であった。

【0 0 2 9】

比較例 1

攪拌および温度調節機能の付いたステンレス製オートクレーブに、ラウリルア

ルコール 1 8 6 部（1 モル）、水酸化カリウム 0. 3 部を投入し、混合系内を窒素で置換した後、減圧下（2 0 mm H g）、1 2 0 °C にて 1 時間脱水を行った。

次いで、E O 8 8 部（2 モル）を 1 5 0 °C にて、ゲージ圧が 1 ~ 3 k g f / c m² となるように導入した。

反応物を G P C の測定条件 - 2 によって測定した結果、M_w / M_n は 1. 0 7 [一般式（3）による計算値下限値 1. 0 3 0 8]、G C の測定条件 - 1 によって測定した未反応のラウリルアルコールは全反応物中の 3 8. 0 重量%（0. 5 6 0 モル）であった。（定数 c = 1 1. 1 5）

反応物をガラス容器に移し、温度を 2 0 °C に保ちながら、クロルスルホン酸 1 2 0 部（1. 0 3 モル）を徐々に滴下した。同温度で 2 時間脱塩酸を行った後、水酸化ナトリウム 4 1. 2 部（1. 0 3 モル）を水 1 1 1 0 部に溶解した水溶液で硫酸化物を中和し有効成分 2 5 % を含有するアニオン性界面活性剤を得た。アニオン性界面活性剤の分子量分布と未反応ラウリルアルコール硫酸化物量を G P C の測定条件 - 1 および H P L C の測定条件 - 1 により測定した結果、M_w / M_n は 1. 0 7 0 [一般式（3）による計算値下限：1. 0 3 0 8] 未反応脂肪族アルコールの硫酸化物は、3 8. 0 重量%（0. 4 9 6 モル）（分布定数 c = 7. 5 9）

【0 0 3 0】

比較例 2

攪拌および温度調節機能の付いたステンレス製オートクレーブに、ラウリルアルコール 1 8 6 部（1 モル）、0. 0 3 部を投入し、混合系内を窒素で置換した後、減圧下（2 0 mm H g）、1 2 0 °C にて 1 時間脱水を行った。次いで E O 1 7 6 部（4 モル）を 1 5 0 °C にて、ゲージ圧が 1 ~ 3 k g f / c m² となるように導入した。

反応物を G P C の測定条件 - 2 によって測定した結果、M_w / M_n は 1. 1 0 [一般式（3）による計算値下限値 1. 0 5 2]、G C の測定条件 - 1 によって測定した未反応のラウリルアルコールは全反応物中の 1 1. 0 重量%（0. 2 1 4 モル）であった。（定数 c = 4. 2 5）

反応物をガラス容器に移し、温度を 2 0 °C に保ちながら、サルファン 8 0 部（

1. 0 モル) を徐々に滴下した。同温度で 2 時間攪拌を行った後、水酸化ナトリウム 4 0. 0 部 (1. 0 モル) を水 1 3 7 4 部に溶解した水溶液で硫酸化物を中和し有効成分 2 5 % を含有するアニオン性界面活性剤を得た。

アニオン性界面活性剤の分子量分布と未反応ラウリルアルコール硫酸化物量を G P C の測定条件 - 1 および H P L C の測定条件 - 1 により測定した結果、 M_w / M_n は 1. 1 0 [一般式 (3) による計算値下限：1. 0 5 2] 未反応ラウリルアルコールの硫酸化物は、1 1. 0 重量% (0. 1 7 7 モル) (分布定数 $c = 3. 4 9 6$)

【0 0 3 1】

比較例 3

攪拌および温度調節機能の付いたステンレス製オートクレーブに、ラウリルアルコール 1 8 6 部 (1 モル)、水酸化カリウム 0. 6 部を投入し、混合系内を窒素で置換した後、減圧下 (約 2 0 mm H g)、1 2 0 °C にて 1 時間脱水を行った。次いで E O 8 8 部 (2 モル)、P O 1 1 6 部 (2 モル)、E O 2 6 4 部 (6 モル) を 1 3 0 °C にて、ゲージ圧が 1 ~ 3 k g f / c m² となるように導入した。

反応物を G P C の測定条件 - 2 によって測定した結果、 M_w / M_n は 1. 1 1 8 [一般式 (3) による計算値下限値 1. 0 7 9]、G C の測定条件 - 1 によって測定した未反応のラウリルアルコールは全反応物中の 0. 3 重量%であった。
(定数 $c = 2. 5 2$)

反応物をガラス容器に移し、実施例 1 と同様の方法で硫酸化、中和を行いアニオン性界面活性剤を得た。

アニオン性界面活性剤を G P C の測定条件 - 1 によって測定した結果、 M_w / M_n は 1. 1 1 8 であった。H P L C の測定条件 - 1 により測定した未反応ラウリルアルコールの硫酸化物は 0. 3 重量%であった。(定数 $c = 2. 3 4$)

【0 0 3 2】

実施例 1 ~ 3 で得られたアニオン性界面活性剤および比較例 1 ~ 3 で得られたアニオン性界面活性剤を用いて性能評価を行った。試験結果を表に示す。

表 1 の結果より、本発明のアニオン性界面活性剤を用いた実施例は、いずれも比較例に比べると、良い結果を示している。

【 0 0 3 3 】

【表 1】

	実施例1	実施例2	実施例3	比較例1	比較例2	比較例3
付加モル数 (EO、PO)	2	4	1 0	2	4	1 0
Mw/Mn (下限値)	1.020 (1.031)	1.040 (1.052)	1.076 (1.079)	1.070 (1.031)	1.100 (1.052)	1.118 (1.079)
未反応アルコ ール硫酸塩 (重量%)	4.0	1.5	検出限界 以下	38.0	11.0	0.3
分布定数 C	0.52	1.10	0.97以下	7.59	3.49	2.34
臭気	異臭なし	異臭なし	異臭なし	生くさい 臭気	生くさい 臭気	やや生 くさい 臭気
起泡力	1 5 5	1 5 0	1 5 0	1 3 0	1 2 0	1 1 0
皮膚刺激性	1 6	1 0	5	7 0	6 5	4 0

[測定法]

臭気 : 試料 5 0 g を 3 0 0 ml のガラス容器に入れ、3 0 ℃で1時間放置した後、臭気を判定した。

起泡力 : 有効成分濃度 0. 3 重量% のアニオン性界面活性剤水溶液 2 0 0 m l を東芝ジューサーミキサー (MX-3 9 0 GM) で 3 0 秒間攪拌した直後の泡の高さを読みとり起泡力とした。数値の大きい方が起泡力が良好なことを示す。使用した水は、1 5 p p m (C a O 換算) の硬水で 3 0 ℃で試験した。

皮膚刺激性

: タンパク質として卵白アルブミンを用いて測定した。

有効成分濃度 1. 0 % のアニオン性界面活性剤水溶液を使用。

測定法 International Journal of Cosmetic Science, 6, 33~46
(1984) に準じて測定した (2 4 時間後の測定) 。

数値が少ない方が皮膚刺激性が少ないことを示す。

【 0 0 3 4 】

【発明の効果】

本発明のアニオン性界面活性剤は、アルキレンオキサイドを付加した際に未反応のアルコール量が少なく、アルキレンオキサイドの付加モル分布が狭いことから硫酸エステルとした場合、不快な臭気がなく起泡力に優れる。また、皮膚刺激性が低減される。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 従来の脂肪族アルコール類にアルキレンオキサイドを付加重合させて得られる脂肪族アルコールアルキレンオキサイド付加物の硫酸エステル塩は、脂肪族アルコールアルキレンオキサイド付加物中に、未反応アルコールアルコール量が多いことや、分子量分布が広いという欠点があり、このものを硫酸エステル塩にしても特有の不快臭を有していたり、皮膚刺激性が強いという問題があった。

【解決手段】

上記の課題を解決すべく鋭意検討した結果、一定以下の分子量分布を有し、Weibullの分布則の分布定数が一定値以下の脂肪族系アルコールアルキレンオキサイド付加物を硫酸化することにより、優れた起泡力、洗浄力、低温安定性、耐硬水性が得られ、さらに脂肪族系アルコールアルキレンオキサイド付加物は蒸留せずに未反応成分が低減されるため、この硫酸化物は、安価であるとともに皮膚刺激性が低減されたものであることを見だし、本発明に到達した。

【選択図】 なし

特願平 1 1 - 1 4 6 4 8 9

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 2 2 8 8]

1 . 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 8 日

[変更理由]

新規登録

住 所

京都府京都市東山区一橋野本町 1 1 番地の 1

氏 名

三洋化成工業株式会社